Zur Geſchichte des Chinins und Cinchonins;

von

Henry (Sohn) und Pliſſon *).

Die Art, wie die Alkaloide der China in der Rinde verbunden ſeyn, war bisher noch nicht genau erforſcht. Pelletier und Caventou glauben, daß ſie mit Chinaſäure zu wahren Salzen darin vorhanden ſeyn, andere ſchrieben auch der färbenden Materie Antheil an dieſer Verbindung zu und wieder andere läugneten die Alkalität dieſer näheren Beſtandtheile und leiteten dieſelbe von den zur Darſtellung angewandten Stoffen ab. Um zur Löſung der obwaltenden Zweifel beizutragen, wurden nachſtehende Unterſuchungen vorgenommen. Der erſte Theil unſerer Arbeit beſtand darin, die Verbindungen der Chinaſäure mit mehreren Baſen, beſonders mit den China-Alkaloiden zu ſtudiren.

Verfahren, um ſehr ſchnell das Chinaſulfat ohne Anwendung von Alkohol und die Chinaſäure zu erhalten.

1 Kilogram. gröblich gepülverte Königschina wird mit ſchwefelſaurem Waſſer wie gewöhnlich ausgekocht. Die Dekokte werden mit friſch gefälltem und noch feuchten Bleyoxydhydrat angerührt, ſo daß der Neutraliſationspunkt eben erreicht wird und die Flüſſigkeit ſchwach gelblich gefärbt erſcheint. Der Bodenſatz wird abgeſondert. Er beſteht aus den mit dem Bleyoxyde verbundenen färbenden Materien, aus ſchwefelſaurem Bley und etwas freiem Chinin, ein baſiſches Bleykinat findet ſich nicht darin. Die Flüſſigkeit enthält Bleykinat, Kalk-, Chinin- und Cinchonin-Kinat und etwas färbende Materie. Das Bley wird durch Schwefelſäure daraus abgeſchieden, das Chinin durch Kalkmilch prä-

*) Annales de Chim. de Phys. XXXV. 165.

cipitirt und mit Schwefelsäure gesättigt zum Krystallisiren gebracht. Die Flüssigkeit enthält nun fast reines Kalk-Kinat. Sie wird zur Syrupsdicke abgeraucht, dem Krystallisiren überlassen, und das angeschossene Salz durch Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit starkem Alkohol, Auflösen in wäßrigtem Alkohol oder Wasser und Krystallisiren gereinigt. Das reine Salz wird in Wasser aufgelöst und durch Oxalsäure der Kalk präcipitirt.

Zu bemerken ist, daß wenn die Entfärbung der Dekokte durch Kalkmilch nicht gehörig erreicht worden ist, das durch die Kalkmilch präcipirte Chinin röthlich ausfällt und schwer krystallisirt.

Wenn man zuviel Bleyoxydhydrat hinzusetzt, so wird die Flüssigkeit zwar sehr hell, aber fast alles Chinin schlägt sich nieder und es bildet sich auch ein basisches Bleykinat. Es würde dasselbe statt finden, was bei der gewöhnlichen Darstellung des Chinins mit Kalküberschuß eintritt, Zersetzung des natürlichen Chininkinates, würde man nur die zur Sättigung der freien Säure nöthige Menge Kalk anwenden, welches aber wegen der färbenden Materie schwieriger zu isoliren seyn möchte. In unseren angezeigten Versuchen erhält man ohngefähr $\frac{2}{3}$ des Chinins sogleich und ohne Alkohol zu gebrauchen, der Rest findet sich bei dem Niederschlage und läßt sich durch Weingeist abscheiden. Diese Methode ist indessen im Großen nicht praktisch; aber wegen ihrer schnellen Ausführung verdienet sie Aufmerksamkeit und ist geeignet, den Alkaloidgehalt einer China schnell zu bestimmen

Bleysalze wirken nicht so gut als das Hydrat, weil ihre Säure einen Theil der färbenden Materie in Auflösung zu halten scheint, welche sich nachher mit dem Chinin bei dessen Niederschlagung abscheidet.

Eigenſchaften der Chininſäure.

Ihre verdünnte Auflöſung iſt farbenlos; bei der Concentration an freier Luft oder in der Leere färbt ſie ſich immer braun. Sie ſchmeckt ſehr ſauer, riecht nach gebranntem Zucker. Sie kryſtalliſirt in weichen gallertartigen warzigen Maſſen.

Mit Magneſia, Natron, Bleyoxyd, Chinin und Cinchonin giebt ſie ſchwer zu kryſtalliſirende Salze, dieſe ſind in ſtarkem Alkohol faſt unlöslich. Die Alaunerde ſcheint ſich kaum damit zu verbinden. Der chinaſaure Kalk kryſtalliſirt, löſt ſich in Alkohol von 20 bis 22° und wird vom Bleyoxyde nur zerſetzt, wenn daſſelbe in großem Ueberſchuß angewendet wird.

Künſtliches chinaſaures Chinin.

Wenn friſchgefälltes Chinin bei mäßiger Wärme in Chinaſäure aufgelöſt wird, ſo erhält man eine helle, kaum ſäuerliche bittere Flüſſigkeit, welche im Waſſerbade abgeraucht einen firnißartigen Ueberzug giebt; gießt man auf dieſem einige Tropfen Waſſer, ſo verwandelt er ſich nach einigen Stunden in eine warzenförmig kryſtalliſirte Maſſe.

Künſtliches chinaſaures Cinchonin.

Auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt wie das vorige Salz; verhält ſich rückſichtlich ſeiner Kryſtalliſation eben ſo, doch ſind die Kryſtalle deutlicher. Sie ſind leichtlöslich in Waſſer, im Alkohol ſchwerlöslich wie das vorige Salz, ſchmecken ſehr bitter.

Darſtellung des natürlichen chinaſauren Chinins und Cinchonins.

Wäßriges Chinadekokt wird bis zur Syrupsconſiſtenz verdunſtet, man vermiſcht den Rückſtand mit ſeinem dreifachen Gewicht kalten Waſſer, wodurch ein Theil ſich abſcheidet, und man eine ſaure bittere roſenrothe Flüſſigkeit er-

hält, welche bis zur Hälfte eingeengt und mit einigen Stückchen kohlensauren Kalk fast gesättigt wird; man setzt dann etwas Bleyhydrat hinzu und filtrirt die nun hellgelbe Flüssigkeit, scheidet den Bleygehalt durch Schwefelwasserstoff ab, verdampft sie zur Syrupsdicke, und behandelt den Rückstand mit Alkohol von 36°, es scheidet sich dadurch der chinasaure Kalk, Gummi und etwas der chinasauren Alkaloide ab. Die geistige Auflösung giebt durch Verdunsten einen Rückstand, welcher durch wiederholte Behandlungen mit Alkohol und Wasser und Stehen an der Luft die chinasauren Alkaloide giebt, wie oben. Raucht man das Produkt über offenem Feuer ab, so erhält man ein klebrigtes Extract, welches vor dem Zersetzen schmilzt, nach Caramel riecht und endlich ohne merklichen Rückstand verbrennt.

Wegen der anhängenden gelben färbenden Materie und einer eigenthümlichen klebrigen Substanz, deren Natur uns noch unbekannt ist, krystallisiren diese Salze sehr schwierig.

Das natürliche chinasaure Chinin ist sehr bitter, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol von 36°. Abgeraucht bildet es einen klebrigten Ueberzug, welcher sich an der Luft nach Befeuchtung mit einigen Tropfen Wasser zu krystallinischen Körnern verwandelt. Das natürliche chinasaure Cinchonin verhält sich ähnlich.

Durch Alkalien werden diese Salze zersetzt, mit Kalkmilch geben sie Chinin, Cinchonin und chinasauren Kalk. Wurde ihre Auflösung in Alkohol mit einer geistigen Auflösung von essig- oder salzsaurem Kalk vermischt, so entstand ein Niederschlag von chinasaurem Kalk, die Auflösung enthielt essig- oder salzsaures Alkaloid, welches aber wegen der klebrigen Materie nicht krystallisirte. Wurde das chinasaure Chinin in Wasser aufgelöst und mit neutralem oxalsauren Kali vermischt und erwärmt, so krystallisirte daraus sehr reines oxalsaures Chinin, und die Auflösung, welche nun

chinasaures Kali enthielt, gab mit essigsaurem Kalk versetzt und dann mit Alkohol von 36° vermischt einen Niederschlag, welcher eine bedeutende Menge krystallisirten chinasauren Kalk lieferte. Diese Versuche zeigen somit deutlich, daß die hier dargestellten Salze wirklich die Alkaloidsalze waren in dem Zustande, wie sie in der Rinde existiren; also als chromsaure Alkaloide.

Pharmaceutische Bemerkungen;

vom

Apotheker Büchner in Mainz.

Ich glaube nicht unrichtig bemerkt zu haben, daß eine mehr als zehnfache Verdünnung der salpetersauren Bismuthauflösung der Ergiebigkeit, Zartheit und Weiße des Bismuthi nitrici praecipitati im Wege steht. Bekanntlich werden 20 bis 30 Theile zur Verdünnung vorgeschrieben.

2.

Die Calcaria sulphurato-stibiata wird nach der zweiten Ausgabe der Preuß. Pharmakopoe auf nassem Wege bereitet. Sie verdirbt öfters sehr bald, trotz der besten Verwahrung. Dies ist der Fall aber nur, wenn sie noch, wenn auch nur wenig, feucht ist. Ist sie vollkommen staubtrocken, dann hält sie sich sehr lange unverändert. Die neue Preuß. Pharmakopoe schreibt zweckmäßiger die Bereitung auf trockenem Wege vor.

3.

32 Unzen lufttrockner Schwämme lieferten mir 15 Unzen Carbo spongiarum, wenn dieselben einer langsamen Verkohlung bei einem nur eben hinreichenden Wärmegrad